

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日  
Date of Application:

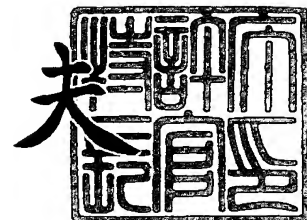
出願番号 特願2003-093296  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-093296]

出願人 信越化学工業株式会社  
Applicant(s):

2003年 8月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3069023

【書類名】 特許願

【整理番号】 20030093

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/351

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学  
工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 稲月 判臣

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学  
工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 吉川 博樹

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学  
工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 金子 英雄

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学  
工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 岡崎 智

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102532

【弁理士】

【氏名又は名称】 好宮 幹夫

【電話番号】 03-3844-4501

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043247

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9506287

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相シフトマスクブランクの製造方法および位相シフトマスクの製造方法並びに位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 位相シフトマスクブランクの製造方法であって、少なくとも、基板上に位相シフト膜を 1 層以上成膜する工程を含み、前記位相シフト膜の成膜は、スパッタ法により少なくとも 1 以上のシリコンターゲットと、金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、および金属シリサイド酸化窒化炭化物から選択される 1 以上のターゲットとを同時に放電させて成膜することを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 2】 前記各ターゲットへ印加する電力を調整し、膜中の金属とシリコンの組成比を変更することを特徴とする請求項 1 に記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 3】 前記ターゲットの金属成分はモリブデンであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の位相シフトマスクブランクの製造方法であって、前記スパッタ法による位相シフト膜の成膜時に、スパッタリングガスとして、酸素、窒素または炭素を構成元素として含有するガスを用いることを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された位相シフトマスクブランク。

【請求項 6】 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上に、リソグラフィ法にてパターンを形成することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 7】 位相シフトマスクブランクであって、基板上に位相シフト膜が少なくとも 1 層設けられ、前記位相シフト膜は構成元素として少なくとも金属およびシリコンを含み、前記位相シフト膜は、スパッタ法により少なくとも 1 以上のシリコンターゲットと、金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサ

イド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、および金属シリサイド酸化窒化炭化物から選択される 1 以上のターゲットとを同時に放電させて成膜されたものであることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【請求項 8】 前記位相シフト膜は、金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、および金属シリサイド酸化窒化炭化物のいずれかから成るものであることを特徴とする請求項 7 に記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 9】 前記位相シフト膜の金属成分はモリブデンであることを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 10】 請求項 7 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の位相シフトマスクブランクであって、前記位相シフト膜の露光に使用する光の波長における位相差の面内分布の中心値が  $180 \pm 10$  度であり、かつ透過率の面内分布の中心値が 3 ~ 40 %であることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【請求項 11】 請求項 7 ないし請求項 10 のいずれか 1 項に記載の位相シフトマスクブランクであって、前記位相シフト膜の露光に使用する光の波長における位相差の面内分布が  $\pm 1.5$  度以内であり、かつ透過率の面内分布が  $\pm 0.15$  %以内であることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【請求項 12】 請求項 7 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜にパターン形成がされたものであることを特徴とする位相シフトマスク。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路の製造などに用いられる位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスク並びにこれらの製造方法に関し、特に位相シフト膜によって露光波長の光を減衰させるハーフトーン型の位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスク並びにこれらの製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

IC、LSI、及びVLSI等の半導体集積回路の製造をはじめとして、広範囲な用途に用いられているフォトマスクは、基本的には透光性基板上にクロムを主成分とした遮光膜を有するフォトマスクブランクの該遮光膜に、フォトリソグラフィ法を応用して紫外線や電子線などを使用することにより、所定のパターンを形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化等の市場要求に伴ってパターンの微細化が急速に進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。

**【0003】**

しかしながら、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

このような問題に対して有効なパターン転写法の一つとして位相シフト法があり、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用されている。

**【0004】**

この位相シフトマスク（ハーフトーン型位相シフトマスク）は、例えば、図9（A）（B）に示したように、基板1上の位相シフト膜2にパターンを形成している位相シフター部（第2の光透過部）2aと位相シフト膜の存在しない基板露出部（第1の光透過部）1aとを有し、両者を透過してくる光の位相差を図9（B）に示したように $180^\circ$ とすることで、パターン境界部分の光の干渉により、干渉した部分で光強度はゼロとなり、転写像のコントラストを向上させることができるものである。また、位相シフト法を用いることにより、必要な解像度を得るための焦点深度を増大させることが可能となり、クロム膜等からなる一般的な遮光パターンを持つ通常のマスクを用いた場合に比べて、解像度の改善と露光プロセスマージンを向上させることが可能なものである。

**【0005】**

上記の位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過特性によって、完全透過

型位相シフトマスクとハーフトーン型位相シフトマスクとに実用的には大別することができる。完全透過型位相シフトマスクは、位相シフター部の光の透過率が基板露出部と同等であり、露光波長に対して透明なマスクである。ハーフトーン型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部の数%～数十%程度のものである。

#### 【0006】

図3にハーフトーン型位相シフトマスクブランク、図4にハーフトーン型位相シフトマスクの基本的な構造をそれぞれ示す。図3のハーフトーン型位相シフトマスクブランク5は透明基板1のほぼ全面にハーフトーン位相シフト膜2を形成したものである。また、図4のハーフトーン型位相シフトマスク6は、上記位相シフト膜2をパターン化したもので、基板1上のパターン部分を形成する位相シフター部2aを透過した光は基板露出部1aを透過した光に対し、位相シフトされ、位相シフター部2aの透過率は被転写基板上のレジストに対しては感光しない光強度に設定される。従って、露光光を実質的に遮断する遮光機能を有する。

#### 【0007】

上記ハーフトーン型位相シフトマスクとしては、構造が簡単で製造が容易な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクがある。この単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとしては、 $\text{MoSiO}$ 、 $\text{MoSiON}$ 等の $\text{MoSi}$ 系の材料からなる位相シフターを有するものなどが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

一方、光学的な特性を満足する層と薬品耐性等のほかの特性を満足する層を複数設けた複数層の位相シフト膜を有する位相シフトマスクブランクも考案されている。このように膜構成を複層化することにより、機能性、耐久性の向上を図ることができる。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平7-140635号公報

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

位相シフト膜は通常スパッタリング法によって成膜されるが、成膜した際に所望の透過率が得られるように金属とシリコンの組成を調整し、混合、焼結した金属シリサイド等のターゲット1つを使用して成膜される。しかし、このような方法で成膜された位相シフト膜は、位相シフト膜中の金属とシリコンの比率がターゲットの組成に対応した単一のものしか成膜することができない。

このような状況で、位相シフト膜の透過率を上げるには、位相シフト膜中の酸素含有量を上げる方法とシリコン含有量を上げる方法がある。

#### 【0010】

ここで、位相シフト膜中の酸素含有量を上げる方法を用いる場合は、スパッタ成膜中に流す酸素を含むガス流量を上げることで、酸素含有量を上げることができるが、膜中の酸素含有量が増加すると膜の洗浄に用いる洗浄液に対する薬品耐性が劣化する問題がある。また、酸素含有量が増加すると膜の屈折率が低下し、位相差を $180^\circ$ にするための膜厚が厚くなるといった問題があった。

#### 【0011】

また、位相シフト膜中のシリコン含有量を上げる方法として、スパッタターゲットの金属シリサイドターゲットのシリコン比率を上げる方法がある。しかし、この方法では位相シフト膜の透過率のそれぞれの仕様に依じてターゲットを準備する必要がある。金属シリサイドターゲットは非常に高価であり、このようなことは製造コストおよび生産性を考慮すると好ましくない。

#### 【0012】

また、ターゲットを製作する際、ターゲット中のシリコンの比率が多い領域では、ターゲット内でシリコンと金属が均一に分散されずに偏った分散状態となり易く、このような組成の分散が生じたターゲットを用いてスパッタ成膜を行うと異常放電が生じやすく、成膜される位相シフト膜に欠陥が生じ易い。

#### 【0013】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、透過率が異なる位相シフト膜を成膜する際にターゲットを別の組成に変更することなく、簡便に所望の透過率を得ることができ、並びに薬品耐性が良い位相シフトマスクブランクの製造方法及び位相シフトマスクブランク並びに位相シフトマスクの製造方法およ



び位相シフトマスクを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明は、位相シフトマスクブランクの製造方法であって、少なくとも、基板上に位相シフト膜を1層以上成膜する工程を含み、前記位相シフト膜の成膜は、スパッタ法により少なくとも1以上のシリコンターゲットと、金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、および金属シリサイド酸化窒化炭化物から選択される1以上のターゲットとを同時に放電させて成膜することを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法である（請求項1）。

【0015】

このようにスパッタ法により位相シフト膜を成膜する際に、シリコンターゲットと、金属シリサイド等のターゲットとを同時に放電させて成膜することにより、ターゲットを別の組成のものに変更しなくとも、位相シフト膜中の金属とシリコンを任意の組成比に構成して、簡単に透過率を変更・調整することができる。また、特別に位相シフト膜中の酸素含有量を増加させる必要がないため、薬品耐性の良い位相シフト膜を有する位相シフトマスクブランクを製造することができる。

【0016】

この場合、前記各ターゲットへ印加する電力を調整し、膜中の金属とシリコンの組成比を変更することが好ましい（請求項2）。

このように、本発明では、個々のターゲットに投入する電力を調整するだけで、成膜される膜中の組成を変更することができ、所望特性を有する位相シフト膜を簡単に得ることができる。

【0017】

この場合、前記ターゲットの金属成分はモリブデンであることが好ましい（請求項3）。

このように、前記ターゲットの金属成分がモリブデンであれば、すなわちター

ゲットが、モリブデンシリサイド、モリブデンシリサイド酸化物、モリブデンシリサイド窒化物、モリブデンシリサイド酸化窒化物、モリブデンシリサイド酸化炭化物、モリブデンシリサイド窒化炭化物、およびモリブデンシリサイド酸化窒化炭化物のターゲットであれば、これらのターゲットは緻密で高純度のものを得易いので、高品質の位相シフト膜を形成できるので好ましい。

#### 【0018】

この場合、前記スパッタ法による位相シフト膜の成膜時に、スパッタリングガスとして、酸素、窒素または炭素を構成元素として含有するガスを用いることができる（請求項4）。

このように、スパッタ法による位相シフト膜の成膜時に、予め酸素や窒素や炭素を添加したターゲットを用いる方法の他に、スパッタリングガスとして、酸素、窒素または炭素を構成元素として含有するガスを用いることによっても、位相シフト膜中に所望量の酸素、窒素、炭素を含有させ、位相シフト膜の透過率を調整することができる。

#### 【0019】

そして本発明は、上記本発明の製造方法で製造された位相シフトマスクブランクである（請求項5）。

このように本発明の製造方法で製造された位相シフトマスクブランクは、所望の透過率を有し、薬品耐性にも優れたものとなる。

#### 【0020】

さらに本発明は、本発明の製造方法により製造された位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上に、リソグラフィー法にてパターンを形成することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法である（請求項6）。

このように本発明の製造方法により製造された位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上にリソグラフィー法にてパターンを形成すれば、本発明の製造方法で製造された位相シフトマスクブランクは所望の透過率とでき、薬品耐性も優れているため、これにリソグラフィー法によりパターン形成をする際に特性の変動が生じることがなく、安定した品質の位相シフトマスクを製造することができる。

**【0021】**

また本発明は、位相シフトマスクブランクであって、基板上に位相シフト膜が少なくとも1層設けられ、前記位相シフト膜は構成元素として少なくとも金属およびシリコンを含み、前記位相シフト膜は、スパッタ法により少なくとも1以上のシリコンターゲットと、金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、および金属シリサイド酸化窒化炭化物から選択される1以上のターゲットとを同時に放電させて成膜されたものであることを特徴とする位相シフトマスクブランクである（請求項7）。

**【0022】**

このように位相シフト膜が、スパッタ法により少なくとも1以上のシリコンターゲットと、金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、および金属シリサイド酸化窒化炭化物から選択される1以上のターゲットとを同時に放電させて成膜されたものであれば、位相シフト膜は所望の透過率を有するものであり、薬品耐性にも優れたものとなる。

**【0023】**

この場合、前記位相シフト膜は、金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、および金属シリサイド酸化窒化炭化物のいずれかから成るものとすることができる（請求項8）。

**【0024】**

このように位相シフト膜が、金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、および金属シリサイド酸化窒化炭化物のいずれかから成るものとすれば、位相シフト膜を所望の透過率とすることができる。

**【0025】**

この場合、前記位相シフト膜の金属成分はモリブデンであることが好ましい（請求項9）。

このように前記位相シフト膜の金属成分がモリブデンであれば、すなわち、モリブデンシリサイド、モリブデンシリサイド酸化物、モリブデンシリサイド窒化物、モリブデンシリサイド酸化窒化物、モリブデンシリサイド酸化炭化物、モリブデンシリサイド窒化炭化物、およびモリブデンシリサイド酸化窒化炭化物のいずれかから成るものであれば、これらのモリブデンを含む位相シフト膜をスパッタ成膜するためのモリブデンシリサイドターゲット等は、緻密で高純度のものを得易いので、高品質の位相シフト膜となる。

#### 【0026】

この場合、前記位相シフト膜の露光に使用する光の波長における位相差の面内分布の中心値が $180 \pm 10$ 度であり、かつ透過率の面内分布の中心値が3～40%であることが好ましい（請求項10）。

#### 【0027】

このように前記位相シフト膜の露光に使用する光の波長における位相差の面内分布の中心値が $180 \pm 10$ 度であり、かつ透過率の面内分布の中心値が3～40%であれば、露光光を実質的に遮断する遮光機能を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクとできる。

#### 【0028】

この場合、前記位相シフト膜の露光に使用する光の波長における位相差の面内分布が $\pm 1.5$ 度以内であり、かつ透過率の面内分布が $\pm 0.15\%$ 以内であることが好ましい（請求項11）。

#### 【0029】

このように本発明では位相シフト膜の位相差の面内分布が $\pm 1.5$ 度以内であり、かつ透過率の面内分布が $\pm 0.15\%$ 以内のものを得ることができるので、位相シフト膜全面で特性のバラツキの少ない位相シフトマスクブランクとなり、安定した特性を有するものとなる。

#### 【0030】

そして本発明は、本発明の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜にパターン形成がされたものであることを特徴とする位相シフトマスクである（請求項12）。

このように、本発明の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上にパターン形成がされた位相シフトマスクは、所望の透過率とでき、薬品耐性も優れているため位相シフトマスクのパターン形成時における洗浄等により特性が変動するようになく、安定した品質の位相シフトマスクとなる。

#### 【0031】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、スパッタ法により位相シフト膜を成膜する際に、シリコンターゲットと、金属シリサイドターゲット等とを同時に放電させるようにしてスパッタ成膜することで、ターゲットの組成を変更することなく、位相シフト膜中の金属とシリコンを任意の組成比に構成して、透過率を簡便に調整することができることを見出した。また、この方法では、位相シフト膜中の酸素含有量を上げる必要がないために、薬品耐性の良い高品質な位相シフトマスクが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

#### 【0032】

従来の製造方法は、図2に示すように、所望の透過率が得られるように金属とシリコンの組成を調整し、混合、焼結した金属シリサイド等から成るターゲット12を1つ（図2（a））、または1種類の複数の金属シリサイド等のターゲット12をスパッタ装置10のチャンバ11内に配置して（図2（b））、位相シフト膜の成膜を行っていた。このような方法では、ターゲットの組成に対応した位相シフト膜中の金属とシリコンの比率が単一のものしか成膜できず、位相シフト膜の透過率を簡単に調節することはできない。

#### 【0033】

ここで、スパッタガス導入口14から導入するスパッタリングガス中の酸素含有量を増減して透過率を調節する方法では、位相シフト膜2の薬品耐性が劣化し、屈折率が低下するため膜厚が厚くなるという欠点がある。また、ターゲット12中のシリコン比率を増減する方法では、位相シフト膜の透過率の仕様に応じて高価な金属シリサイドターゲットを準備して交換する必要があり、製造コスト面で好ましくないという欠点がある。また、シリコンの含有率が多いターゲット12を用いると、異常放電により位相シフト膜に欠陥が生じ易いという欠点がある。

。

#### 【0034】

そこで本発明者らは、シリコンターゲットと、金属シリサイドターゲット等のターゲットとを同時に放電させて成膜することを発想した。このような金属シリサイドターゲット等でスパッタ成膜を行う際に、同時にシリコンターゲットも放電させて成膜を行うという発想は従来なかったものである。このようにすれば、ターゲットの組成を変更しなくとも、各々の金属シリサイドターゲットとシリコンターゲットへの印加電力を個々に調整することにより、成膜される位相シフト膜中の金属とシリコンの比を所望の透過率に合わせて簡単に調整することができる。

。

#### 【0035】

この場合、位相シフト膜中のシリコン含有率を大きくすることにより、位相シフト膜の透過率を、特に短波長の光について上げることができる。そして、透過率を上げるために、シリコンの含有率が多いターゲットを使用する必要はないため、異常放電の問題も生じない。さらに、この方法では、位相シフト膜中の酸素含有量を高くしなくとも、所望の透過率を得ることができるため、薬品耐性に優れた位相シフト膜を成膜することができる。

#### 【0036】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明の位相シフトマスクブランクの基本構成は、図3に示したように、石英、 $\text{CaF}_2$ 等の露光光が透過する基板1上に、スパッタ装置を用いて位相シフト膜2を少なくとも1層成膜したものである。そして、例えば、基板面内（即ち、露光光が透過する各位置）の位相差（即ち、入射した露光光と位相シフト膜により変換された光との位相差）の分布が $\pm 1.5$ 度以内であり、基板面内の透過率の分布が $\pm 0.1\%$ 以内であるものとすることができ、このような位相シフトマスクブランクであれば、面内の特性のバラツキが小さいため、安定した特性を有するものとなる。

## 【0037】

ここで、本発明の位相シフトマスクブランク 5 は、位相シフト膜 2 が、スパッタ法により少なくとも 1 以上のシリコンターゲットと、金属シリサイド等のターゲットとを同時に放電させて成膜されたものである。このため、高い透過率を有する位相シフト膜 2 であっても、酸素含有量を極端に上げたものではないため、適切な屈折率を有し、膜厚も薄いものとなる。また、優れた薬品耐性を有するものとする。また成膜時には、透過率を上げるために、シリコンの含有率が多い金属シリサイドターゲットを使用していないため、異常放電による位相シフト膜の欠陥も生じにくい。

## 【0038】

位相シフト膜 2 に関しては、構成元素として少なくとも金属およびシリコンを含み、公知の金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、又は金属シリサイド酸化窒化炭化物、特には、モリブデンシリサイド、モリブデンシリサイド酸化物 ( $\text{MoSiO}$ )、モリブデンシリサイド窒化物 ( $\text{MoSiN}$ )、モリブデンシリサイド酸化窒化物 ( $\text{MoSiON}$ )、モリブデンシリサイド酸化炭化物 ( $\text{MoSiOC}$ )、モリブデンシリサイド窒化炭化物 ( $\text{MoSiNC}$ )、又はモリブデンシリサイド酸化窒化炭化物 ( $\text{MoSiONC}$ ) にて形成することが好ましい。これらのモリブデンを含む位相シフト膜をスパッタ成膜するためのモリブデンシリサイドターゲット等は、緻密で高純度のものを得易いので、高品質の位相シフト膜となるからである。

## 【0039】

また、位相シフト膜 2 は、位相差の分布の中心値が  $180^\circ \pm 10^\circ$  であり、透過率の分布の中心値が数%～数十% (特に 3～40% であることが好ましい) であることが好ましい。このような特性であれば、露光光を実質的に遮断する遮光機能を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクとできる。

## 【0040】

また、本発明の位相シフトマスクの基本構成は、図 4 に示したように、上記位相シフトマスクブランクの位相シフト膜をパターン形成してなるものであり、パ

ターン化された位相シフター部 2 a が第 2 光透過部となり、位相シフト膜 2 の存在しない基板 1 の基板露出部 1 a が第 1 光透過部となる。

#### 【0041】

以下、本発明の位相シフトマスクブランクを製造する具体的方法について説明する。

#### 【0042】

位相シフト膜は、同時に放電することができる少なくとも 1 以上のシリコンターゲットと金属シリサイド等の 1 以上のターゲットを有するカソード、及び基板を自転させる機構を有するスパッタ装置により成膜することができる。

#### 【0043】

図 1 に示すように、このスパッタ装置 10 では、スパッタガス導入口 14 から所定のスパッタガスを導入させ、金属シリサイド等のターゲット 12 とシリコンターゲット 13 を用い、個々に投入電力が設定可能であり、1 枚の基板 1 上に位相シフト膜 2 を成膜する際に上記金属シリサイド等のターゲット 12 とシリコンターゲット 13 を用いることで、所望の透過率が得られる膜中の金属とシリコンの組成比となるように各ターゲット 12 およびシリコンターゲット 13 への投入電力が設定される（図 1（a））。即ち、位相シフト膜 2 の透過率を上げたい場合は、シリコンターゲット 13 の投入電力を上げる、もしくは、金属シリサイド等のターゲット 12 の投入電力を下げることで、位相シフト膜 2 中の金属に対するシリコンの割合を増やすことができ、結果として透過率を上げることができる（図 1（b））。同様に位相シフト膜 2 の透過率を下げたい場合は、シリコンターゲット 13 の投入電力を下げる、もしくは、金属シリサイド等のターゲット 12 の投入電力を上げることで、位相シフト膜中の金属に対するシリコンの割合を減らすことができ、結果として透過率を下げることもできる（図 1（c））。

#### 【0044】

なお、ターゲットおよびシリコンターゲットの数は適宜選定され、金属シリサイド等のターゲット 1 個、シリコンターゲット 1 個でも構わないが、各ターゲットおよびシリコンターゲットの成膜レートや必要な透過率の値に応じてどちらかが複数個、もしくはそれぞれが複数個でも構わない。



## 【0045】

また、各ターゲットおよびシリコンターゲットに対する投入電力も適宜選定され、特に制限されないが、金属シリサイド等のターゲット及びシリコンターゲットが安定に放電できる範囲であればよく、単位面積辺りの投入電力として  $0.2 \sim 20 \text{ W/cm}^2$  であることが好ましい。

## 【0046】

金属シリサイドのターゲットの組成比は特に制限はないが、化学的な両論組成から安定的に製造することができる金属とシリコンの比がモル比で 1 : 5 程度が好ましい。シリコンターゲットと同時に使用し、それぞれのターゲットおよびシリコンターゲットへの投入電力を適宜選択・調整することで、金属シリサイドのターゲット自体がシリコンを多く含む組成のターゲットを使用した場合と等価な組成の位相シフト膜を得ることができる。

## 【0047】

位相シフト膜は、面内での組成分布が均一になるように基板を自転させて成膜することが好ましく、成膜時の基板自転数は  $5 \sim 50 \text{ rpm}$  とすることが好ましい。

## 【0048】

本発明の位相シフト膜の成膜方法としては、上記のような方法を用いること以外は公知方法を採用して行うことができる。特に反応性スパッタ法により行うのが好ましく、この際のスパッタリングターゲットには、金属シリサイド、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、又は金属シリサイド酸化窒化炭化物から成る位相シフト膜を成膜する場合はその金属が含まれるターゲットとシリコンターゲットを用いる。特に、モリブデンシリサイド、モリブデンシリサイド酸化物、モリブデンシリサイド窒化物、モリブデンシリサイド酸化窒化物、モリブデンシリサイド酸化炭化物、モリブデンシリサイド窒化炭化物、又はモリブデンシリサイド酸化窒化炭化物を成膜する場合には、ターゲットの金属成分がモリブデンであるターゲットとシリコンターゲットを用いる。さらに、膜の組成を一定に保つために酸素、窒素、炭素のいずれか、又はこれらを組み合わせて添加

した、上記成膜する位相シフト膜と同じ組成のターゲットを用いても良い。

#### 【0049】

本発明において、スパッタリング装置は、直流電源を用いたものでも高周波電源を用いたものでもよく、また、マグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式、あるいはその他の方式であってもよい。

#### 【0050】

スパッタリングガスの組成は、アルゴン、キセノン等の不活性ガスと窒素ガスや酸素ガス、各種酸化窒素ガス、一酸化炭素ガスや二酸化炭素ガス等を、成膜される位相シフト膜が所望の組成を持つように、適宜に添加され、これによって成膜される膜中に酸素、窒素、炭素を含有させることができる。

#### 【0051】

この場合、成膜される位相シフト膜の透過率を上げたい時には、膜中に酸素及び窒素が多く取込まれるようにスパッタリングガスに添加する酸素や窒素を含むガスの量を増やす方法、スパッタリングターゲットに予め酸素や窒素や炭素を多く添加した金属シリサイドを用いる方法などにより調製することができる。ただし、酸素を入れすぎると、成膜される位相シフト膜の薬品耐性が低下したり、屈折率が下がり位相を  $180^\circ$  変えるための膜厚が厚くなるなどの悪影響が生じるため、酸素を入れる量は適宜の量から変えずに、相対的にシリコンターゲットへの投入電力を増加させることで透過率を上げることが好ましい。

#### 【0052】

本発明の位相シフトマスクブランクは、成膜条件を変えることにより位相シフト膜を2層以上の複数層に形成することもできる。

また、図5に示したように、基板1上の位相シフト膜2上に、Cr系遮光膜3を設けるか、又は図6に示したように、基板1上の位相シフト膜2上にCr系遮光膜3を設けた上に、Cr系遮光膜3からの反射を低減させるCr系反射防止膜4をCr系遮光膜3上にさらに形成することもできる。更に、図7に示したように、基板1側から位相シフト膜2、第1のCr系反射防止膜4、Cr系遮光膜3、第2のCr系反射防止膜4'の順に形成することもできる。

#### 【0053】

この場合、Cr系遮光膜又はCr系反射防止膜としてはクロム酸化炭化物 (CrOC) 又はクロム酸化窒化炭化物 (CrONC) 若しくはこれらを積層したものをを用いることが好ましい。

#### 【0054】

このようなCr系遮光膜又はCr系反射防止膜は、クロム単体又はクロムに酸素、窒素、炭素のいずれか、又はこれらを組み合わせたものを添加したターゲットを用い、アルゴン、クリプトン等の不活性ガスに炭素源として二酸化炭素ガスを添加したスパッタガスを用いた反応性スパッタリングにより成膜することができる。

#### 【0055】

具体的には、CrONC膜を成膜する場合にはスパッタガスとしてはCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、CO等の炭素を含むガスと、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等の窒素を含むガスと、CO<sub>2</sub>、NO、O<sub>2</sub>等の酸素を含むガスをそれぞれ1種以上を導入するか、これらにAr、Ne、Kr等の不活性ガスを混合したガスを用いることができる。特に、炭素源及び酸素源ガスとしてCO<sub>2</sub>ガスを用いることが基板面内均一性、製造時の制御性の点から好ましい。導入方法としては各種スパッタガスを別々にチャンバー内に導入してもよいし、いくつかのガスをまとめて又は全てのガスを混合して導入してもよい。

#### 【0056】

本発明の位相シフトマスクは、上記のようにして得られる位相シフトマスクブランクの位相シフト膜にパターン形成されてなるものである。

具体的には、図8 (A) に示したように、上記のようにして基板1上に位相シフト膜2を形成した後、更にレジスト膜7を形成し、図8 (B) に示したように、レジスト膜7をリソグラフィ法によりパターンニングし、更に、図8 (C) に示したように、位相シフト膜2をエッチングした後、図8 (D) に示したように、レジスト膜7を剥離して位相シフトマスク6を製造する方法が採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターンニング (露光、現像)、エッチング、レジスト膜の除去は、公知の方法によって行うことができる。

#### 【0057】

なお、位相シフト膜上にCr系遮光膜及び／又はCr系反射防止膜（Cr系膜）を形成した場合には、露光に必要な領域の遮光膜及び／又は反射防止膜をエッチングにより除去し、位相シフト膜を表面に露出させた後、上記同様に位相シフト膜をパターンニングすることにより、図10に示すような基板外周縁側にCr系膜3が残った位相シフトマスク6を得ることができる。また、Cr系膜の上にレジストを塗布し、パターンニングを行い、Cr系膜と位相シフト膜をエッチングでパターンニングし、更に露光に必要な領域のCr系膜のみを選択エッチングにより除去し、位相シフトパターンを表面に露出させて、位相シフトマスクを得ることもできる。

#### 【0058】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### （実施例1）

ターゲットを複数（5個）配置できるカソード構造を有し、基板を自転させる回転機構を有するスパッタリング装置により、モリブデンシリサイド（MoSi<sub>3.66</sub>）のターゲット3個とシリコンターゲットを2個用い、スパッタガスにAr、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oを用いて、それぞれ5、30、0.6sccmの流量でチャンバ内に導入し、1辺152mmの正方形形状の石英基板上に、各ターゲットの投入電力を表1に示したように調整し、基板を回転させながらモリブデンシリサイド酸化窒化物の位相シフト膜を成膜した。

#### 【0059】

【表1】

No.	1	2	3	4	5
ターゲット組成	MoSi <sub>3.66</sub>	MoSi <sub>3.66</sub>	MoSi <sub>3.66</sub>	Si	Si
投入電力	90W	85W	60W	200W	200W

#### 【0060】

成膜後の位相シフト膜の外周部を除く142mm×142mmの範囲内の波長

193 nmにおける位相シフト量及び透過率を測定したところ、位相シフト量の分布は $179.77 \pm 1.24^\circ$ 、透過率の分布は $6.00 \pm 0.02\%$ であり、位相シフト膜の位相シフト量分布は $\pm 1.5^\circ$ 以内、透過率分布は $\pm 0.1\%$ 以内であった。また、このときの膜厚は695 Åであった。

なお、位相差及び透過率の測定は、レーザーテック社製MPM-193で測定した。

成膜されたこの位相シフト膜の組成をXPS（X線光電子分光：X-Ray Photoelectron Spectroscopy）で調査したところ、以下の組成であった。

【0061】

【表2】

Mo	Si	O	N	C
7%	42%	6%	45%	0%

【0062】

この膜のアンモニア過水洗浄液による位相差変化量と透過率変化量は、それぞれ $-2.1^\circ$ 、 $+0.2\%$ であった。このように、洗浄後もほとんど特性が変化せず、優れた薬品耐性を有することが判る。

【0063】

（実施例2）

ターゲットを複数（5個）配置できるカソード構造を有し、基板を自転させる回転機構を有するスパッタリング装置により、モリブデンシリサイド（MoSi<sub>3.66</sub>）のターゲットを3個とシリコンターゲットを2個用い、スパッタガスにAr、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oを用いて、それぞれ5、30、0.4 sccmの流量でチャンバ内に導入し、1辺152 mmの正方形形状の石英基板上に、各ターゲットの投入電力を表3に示したように調整し、基板を回転させながらモリブデンシリサイド酸化窒化物の位相シフト膜を成膜した。

【0064】

【表 3】

No.	1	2	3	4	5
ターゲット組成	MoSi3.66	MoSi3.66	Si	Si	Si
投入電力	35W	38W	200W	200W	250W

## 【0065】

成膜後の位相シフト膜の外周部を除く 142 mm×142 mm の範囲内の波長 193 nm における位相シフト量及び透過率を測定したところ、位相シフト量の分布は  $179.50 \pm 0.84^\circ$ 、透過率の分布は  $10.10 \pm 0.06\%$  であり、位相シフト膜の位相シフト量分布は  $\pm 1.5^\circ$  以内、透過率分布は  $\pm 0.1\%$  以内であった。また、このときの膜厚は 670 Å であった。

なお、位相差及び透過率の測定は、レーザーテック社製 MPM-193 で測定した。

成膜されたこの位相シフト膜の組成を XPS で調査したところ、以下の組成であった。

## 【0066】

【表 4】

Mo	Si	O	N	C
5%	44%	6%	45%	0%

## 【0067】

実施例 1 と実施例 2 を比較すると、金属シリサイド（モリブデンシリサイド）ターゲットとシリコンターゲットの投入電力比を変えることで、使用するターゲットの組成を変えることなく位相シフト膜の組成を変えて透過率を変えることができることが判る。

## 【0068】

（比較例 1）

ターゲットを複数（3 個）有するカソード構造を有し、基板を自転させる回転機構を有するスパッタリング装置により、ターゲットにモリブデンシリサイド（

MoSi<sub>3.66</sub>) のターゲットを 3 個用い、スパッタガスに Ar、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O を用いて、それぞれ 4、30、5 sccm の流量でチャンバ内に導入し、1 辺 152 mm の正方形形状の石英基板上に、各ターゲットの投入電力を表 5 に示したように調整し、基板を回転させながらモリブデンシリサイド酸化窒化物の位相シフト膜を成膜した。

【0069】

【表 5】

No.	1	2	3
ターゲット組成	MoSi <sub>3.66</sub>	MoSi <sub>3.66</sub>	MoSi <sub>3.66</sub>
投入電力	230W	70W	60W

【0070】

成膜後の位相シフト膜の外周部を除く 142 mm × 142 mm の範囲内の波長 193 nm における位相シフト量及び透過率を測定したところ、位相シフト量は 180°、透過率は 5.5% であった。また、このときの膜厚は 1400 Å であった。

成膜されたこの位相シフト膜の組成を XPS で調査したところ、以下の組成であった。

【0071】

【表 6】

Mo	Si	O	N	C
14%	32%	38%	16%	0%

【0072】

この膜のアンモニア過水洗浄液による位相差変化量と透過率変化量は、それぞれ -5.0°、+0.8% であった。このように、洗浄により特性が大きく変化してしまい薬品耐性が劣ることが判る。

【0073】

実施例 1 と比較例 1 を比較すると、金属シリサイド（モリブデンシリサイド）

ターゲットのみを用いて成膜し、酸素含有量を増加させた比較例 1 では、位相差  $180^\circ$  での膜厚が厚くなっている。これは屈折率が小さいことを示している。なお、膜厚は薄い方が好ましい。

#### 【0074】

また、洗浄薬液耐性を比較しても酸素含有量を増加させたサンプルでは、薬液による変化量が大きく、金属に対してシリコンを増加させた本発明の実施例による結果の方が薬品耐性は良好である。

#### 【0075】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は単なる例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0076】

例えば、上記実施形態においては、石英基板上に 1 層の位相シフト膜を形成する場合を中心に説明したが、本発明はそれに限定されるものではなく、2 層以上の位相シフト膜を有する複層型の位相シフトマスクブランク、位相シフトマスクの製造に適用できるものである。

#### 【0077】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、透過率が異なる位相シフト膜を成膜する際にも、ターゲットを別の組成に変更することなく、簡便に所望の透過率を得ることができ、並びに薬品耐性が良い位相シフト膜を有する位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクを製造することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

(a) ~ (c) は、本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法を示す図である。

##### 【図 2】

(a) (b) は、従来の位相シフトマスクブランクの製造方法を示す図である



。

【図 3】

位相シフトマスクブランクの構造を示す図である。

【図 4】

位相シフトマスクの構造を示す図である

【図 5】

本発明の Cr 系遮光膜を設けた位相シフトマスクブランクの構造を示す図である。

【図 6】

本発明の Cr 系遮光膜及び Cr 系反射防止膜を設けた位相シフトマスクブランクの構造を示す図である。

【図 7】

本発明の別の位相シフトマスクブランクの構造を示す図である。

【図 8】

位相シフトマスクの製造法を示した説明図であり、(A) はレジスト膜を形成した状態、(B) はレジスト膜をパターンニングした状態、(C) は位相シフト膜のエッチングを行った状態、(D) はレジスト膜を除去した状態の概略断面図である。

【図 9】

(A) , (B) はハーフトーン型位相シフトマスクの原理を説明する図であり、(B) は (A) の X 部の部分拡大図である。

【図 10】

本発明の別の位相シフトマスクの構造を示す図である。

【符号の説明】

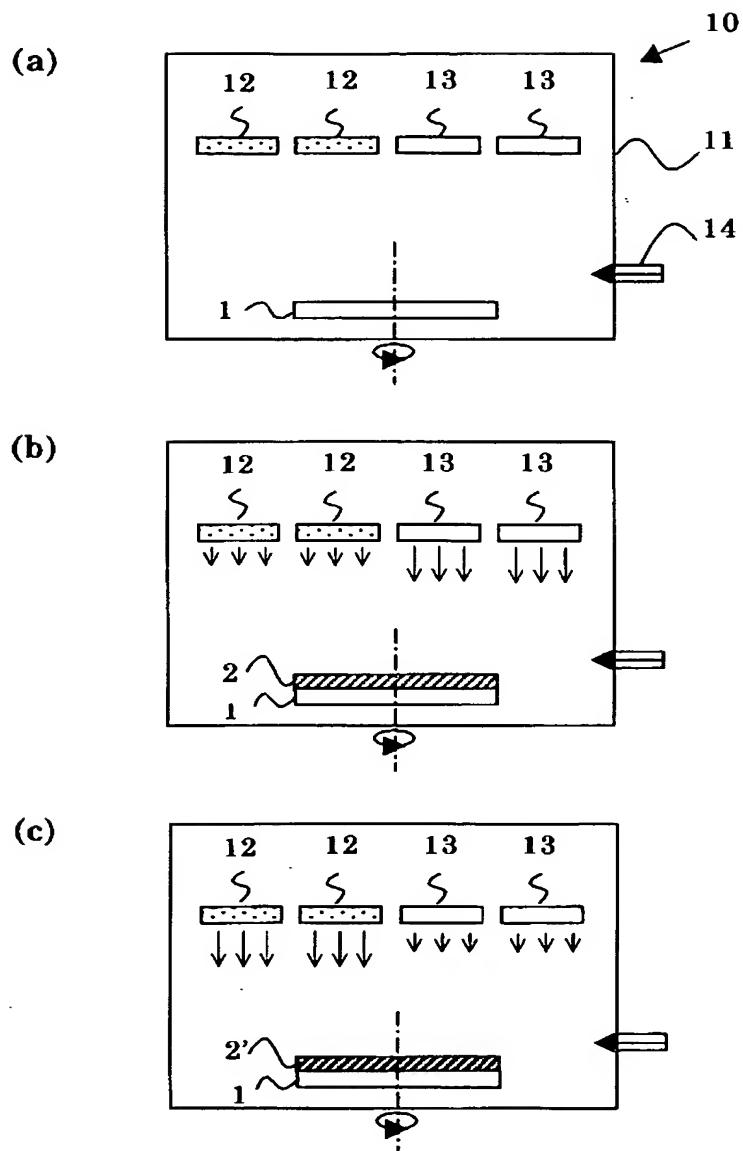
1…基板、 1a…基板露出部、 2…位相シフト膜、 2a…位相シフター部、 3…クロム系遮光膜、 4, 4'…クロム系反射防止膜、 5…位相シフトマスクブランク、 6…位相シフトマスク、 7…レジスト膜、

10…スパッタ装置、 11…チャンバ、 12…ターゲット、 13…シリコ

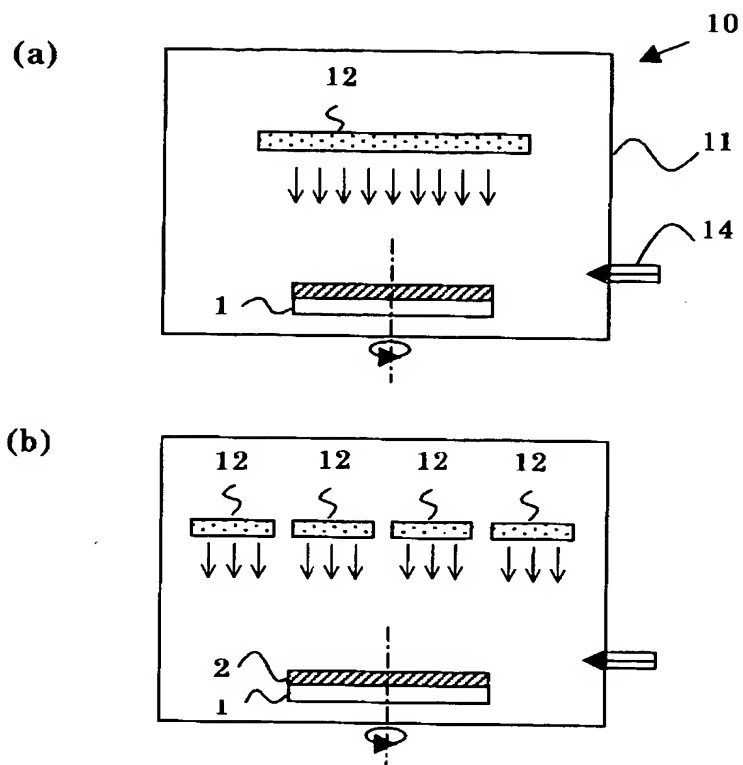
ンターゲット、 1 4 …スパッタガス導入口。

【書類名】 図面

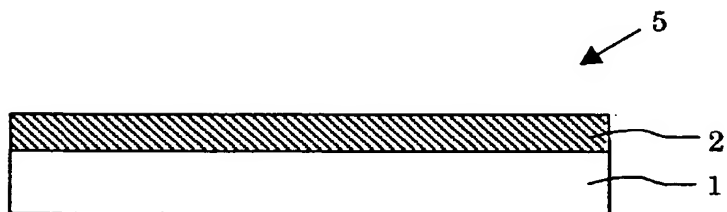
【図 1】



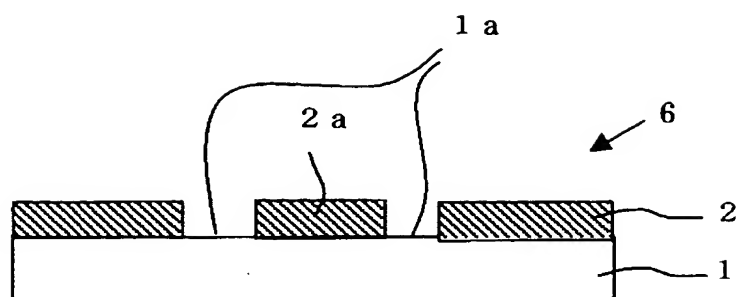
【図 2】



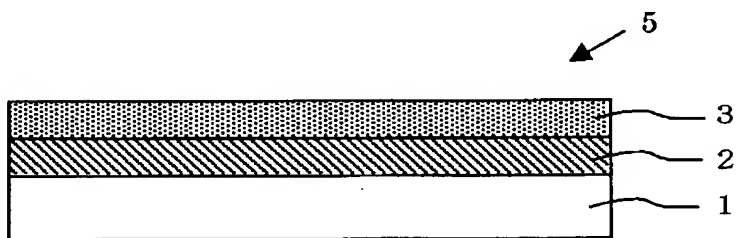
【図 3】



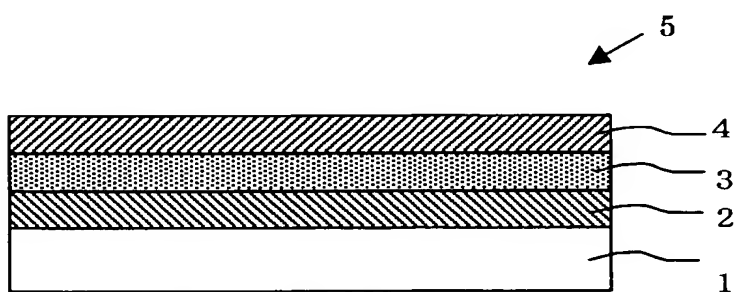
【図 4】



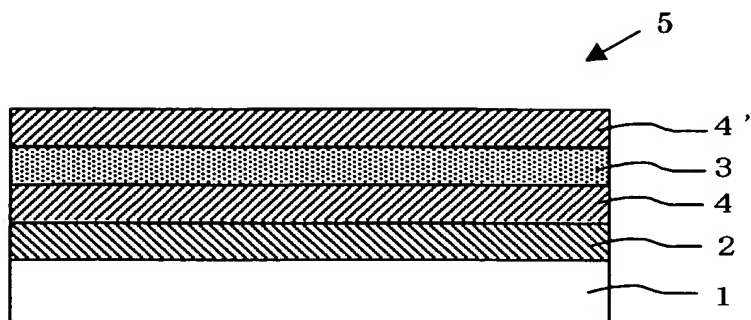
【図 5】



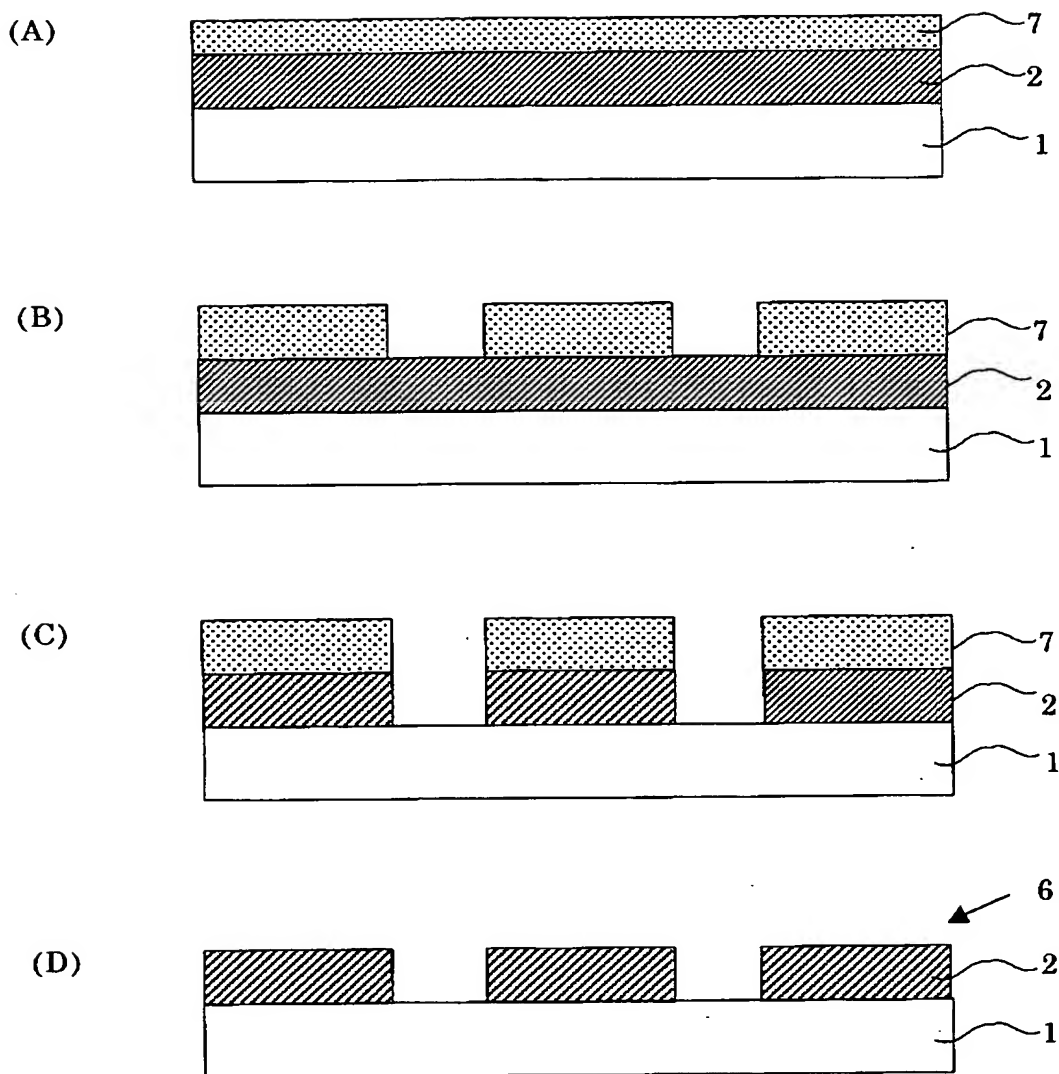
【図 6】



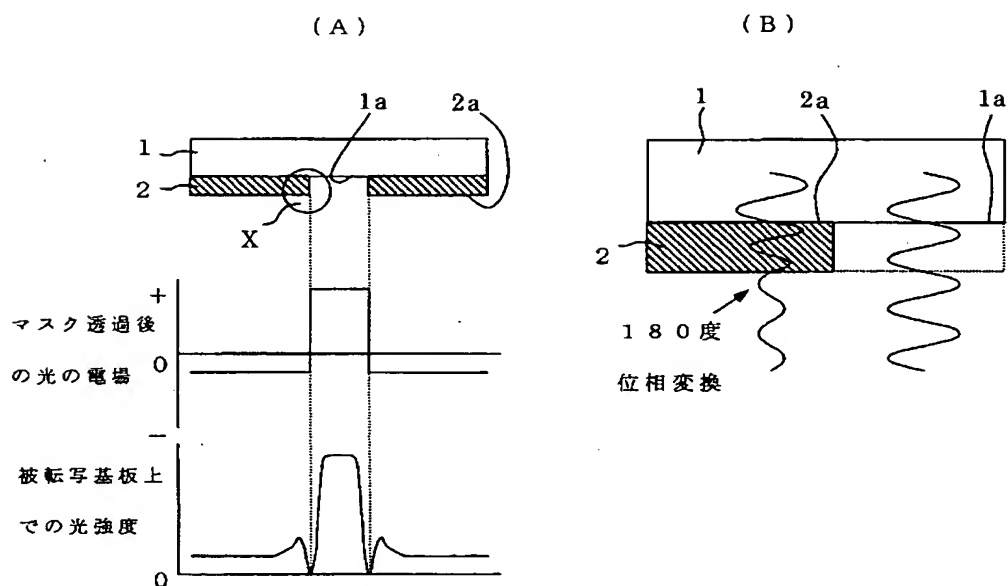
【図 7】



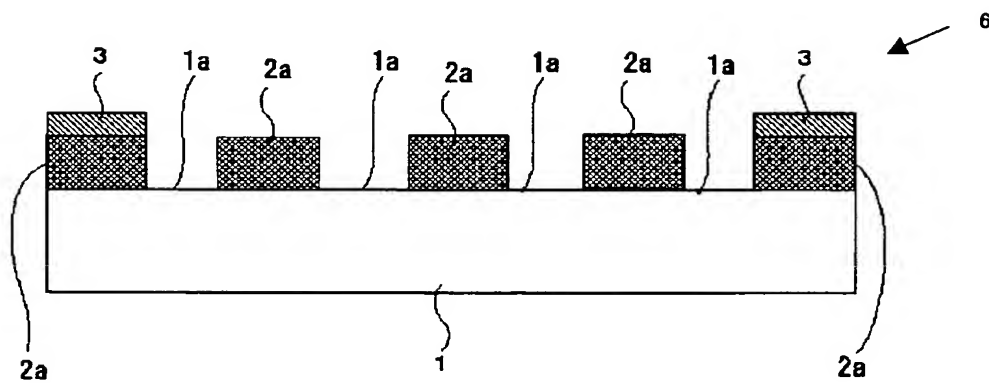
【図 8】



【図 9】



【図 10】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡便に所望の透過率を得ることができ、薬品耐性が良い位相シフトマスクブランクの製造方法を提供する。

【解決手段】 スパッタ法でシリコンターゲットと、金属シリサイド等のターゲットを同時に放電させて成膜する位相シフトマスクブランクの製造方法。および、基板上に位相シフト膜が設けられ、位相シフト膜は金属及びシリコンを含み、スパッタ法でシリコンターゲットと、金属シリサイド等のターゲットを同時に放電させて成膜された位相シフトマスクブランク。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 9 3 2 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

- 1 . 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 2 2 日  
    [変更理由]            新規登録  
          住    所        東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
          氏    名        信越化学工業株式会社
  
- 2 . 変更年月日            2 0 0 3 年    4 月 1 1 日  
    [変更理由]            名称変更  
                            住所変更  
          住    所        東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
          氏    名        信越化学工業株式会社